

教 学

对功能高分子课程教学的思考

刘引烽

(上海大学高分子材料系, 上海 201800)

摘要:功能高分子的设计思想是功能高分子课程的灵魂, 它以高分子物理学所研究的结构与性能之间关系为基础。结构与性能之间的关系是贯穿功能高分子课程始末的主线。功能高分子材料有三种设计途径, 即化学结构设计、聚集态结构设计和复合结构设计。

关键词:功能高分子; 分子设计; 结构与性能关系

功能高分子材料是具有光、电、磁、以及化学、分离、生物等特殊功能的高分子材料。其课程设置针对不同的对象具有不同的要求。对于非高分子专业的学生而言, 功能高分子课程以介绍功能高分子种类为主, 使学生在了解一般高分子的同时, 了解功能高分子的品种、特殊功能及其应用, 扩大知识面。对于高分子材料与工程专业的学生, 仅有上述了解是不够的, 而应以功能设计为主, 即重点介绍功能高分子材料的设计思想、设计方法和制备途径。

功能高分子材料的设计思想, 是以高分子物理学所研究的结构与性能之间的关系为基础的。在讨论影响功能高分子的功能特性因素时, 也离不开高分子物理的基本内容。因此在功能高分子材料课程中, 结构与性能之间的关系是一条贯穿始末的主线。如何结合高分子物理学来深入展开功能高分子各种功能及其结构特点, 是值得探讨研究的问题。以下谈谈作者在教学过程中的体会和做法。

功能高分子的设计思想是功能高分子课程的灵魂。在编写《特种高分子材料》教材^[1]及在功能高分子课程教学过程中, 作者希望能将功能高分子的设计方法始终置于重要的位置。这一点在课程绪论课中首先应予以强调, 因为绪论是总领课程的导言, 在引发学生思考、对课程的定位等方面起重要作用。因此在介绍功能高分子材料的定义和分类之后, 首先应重点引出如何设计功能高分子, 并在以后各章重点展开, 详细阐述。

经过大量的研究实践, 人们总结出三种设计功能高分子材料的基本途径^[2]: (1) 化学结构设计: 即设计含有功能基团的高分子。这种方法是将特定的功能基团设计于高分子结构中, 使之成为功能高分子材料。这种功能高分子材料又称为本征型功能高分子材料; (2) 聚集态结构设计: 即从高分子分子链间的堆砌方式角度出发设计具有特定功能的高分子材料。这样的功能高分子也属于本征型功能高分子材料; (3) 复合结构设计: 即采用高分子作基体与具有特定功能的小分子组合, 形成具有一定功能特性的高分子材料, 称为复合型功能高分子材料。

以上设计方式是根据不同的结构层次来进行设计的。这种结构层次的划分是高分子物理教程

作者简介:刘引烽(1964—), 男, 上海大学高分子材料系副教授, 长期从事高分子物理和功能高分子教学及科研工作, 研究方向包括高分子金属配合物结构与性能、高分子负载纳米催化剂制备及应用、磁导向药物微球等, 发表学术论文 60 余篇, 申请专利 1 项。

中基本结构划分方法。其中化学结构属于一次结构,表明了高分子链结构单元的化学组成、结构单元间的链接方式、结构单元的构型等等。而聚集态结构则考虑高分子链与链之间的堆砌方式,是有序的还是无序的,包括非晶态结构、单轴取向结构、双轴取向结构、结晶态结构以及液晶态结构等,属于三次结构。复合结构则考虑高分子链与其他组分间的堆砌方式及其在空间的分布,属于高次结构。在一次结构和三次结构之间,还有一个结构层次——二次结构,它是高分子链的大小及其在空间的形态结构,它与高分子的分子量有关,也与链本身的柔性有关。分子链的柔性越高,则高分子在空间就具有越多的构象。当然高分子链的柔顺性同时也取决于高分子所处的状态。例如极性基团常使高分子显得较为刚性,但是在 T_g 温度以上时,也可以显出柔性的特点。因此在聚集态结构设计时,常需同时考虑高分子链本身柔顺性的影响。据此,作者有时将上述的设计途径简称为一次结构设计;二、三次结构设计和高次结构设计。

1 化学结构设计

将功能基团设计于高分子结构中,这样形成的高分子本身就具有相应的功能,因此为本征型功能高分子材料。

例如设计导电高分子,就必须首先决定载流子的种类,即利用电子(空穴)导电还是利用离子导电。电子导电可以运用共轭结构、电荷转移络合物体系、或金属有机高分子体系;离子导电则可以采用聚电解质结构,利用大分子体系中的小离子作为导电载流子。

就共轭结构而言,随着共轭程度的增加,其 π 电子能级裂分程度增大,跃迁能隙将减小,最终成键 π 轨道和反键 π 轨道将各自形成价带和导带,其导带底与价带顶间的能量差为禁带宽度,即能隙。共轭链长达到一定程度后,能隙可以降低得很低,此时材料应具有较高的导电能力。然后将理论分析结果与实际情况比较,找出其差距产生的原因,再进一步改善体系,完成设计构想。如最简单的共轭体系聚乙炔就是一个很好的例子^[3]。理论分析表明,当聚乙炔的共轭链长度达到一定数值后,即成为类似石墨的导电高分子。但是,实验结果却发现其实际电导率并不高,这是由于聚乙炔在制备过程中,存在着杂质、氧化等多种影响因素的制约,使得共轭链中难免存在共轭缺陷;高分子链不可能贯穿样品两极,而链间 π 电子轨道交叠程度有限;同时按孤子理论,由于 Pierers 畸变效应,实际导电载流子孤子在聚乙炔中产生的几率很小等等,这些因素导致共轭结构高分子链的实际电导率并不像预想的那样高。针对上述原因,则可以采取相应措施,如防止氧化、增加分子量,同时采用掺杂,如加入电子给体或电子受体的方法来增加体系中孤子的含量等,就可使体系电导率提高。由于孤子的离域范围大约是 15 个 C 原子的链段,因此,掺杂剂的含量通过计算可以定出在 1/15 左右。这与掺杂剂含量在 6.7% 时可以达到平衡电导率的实验结果也相当吻合。掺杂的途径可以是化学法,也可以采用电化学法进行。

对于感光高分子如光刻胶的设计也可以运用同样的设计思想。在体系中引入肉桂酸酯、重氮盐、叠氮等光敏基团,则可以形成光敏高分子。如聚乙烯醇肉桂酸酯就是将光敏性的肉桂酸基团引入高分子结构中而实现光敏特性的。聚乙烯醇- β -叠氮基苯甲酸酯则将感光性的叠氮基引入高分子侧基,光照后叠氮基可以产生亚氮自由基,其偶合反应使高分子链间交联而导致溶解性降低,从而具有显影成像特性。

化学功能高分子的设计更是如此。在固相合成中,高分子扮演着大分子化学试剂的角色,在高分子结构中引入各种功能基团、氧化还原基团、缩合基团等,就可获得基团转递高分子试剂。

高分子氧化还原试剂、高分子缩合试剂等^[4]。

实现将功能基团赋予高分子结构中的方法有两种,一是先合成带有功能基团的小分子单体,再通过适当的聚合方法将之聚合成为功能高分子;二是对已有的大分子进行功能化改性,使之具有功能特性。如导电高分子聚乙炔就既可以通过功能单体乙炔的聚合来实现,也可以通过聚氯乙烯高温脱氯化氢来获得。聚乙烯醇肉桂酸酯既可以通过先合成乙烯醇肉桂酸酯单体再聚合得到,也可以利用聚乙烯醇与肉桂酸反应,通过大分子改性来获得。

当然不同方法所制备的产物受各自不同的影响因素制约,会具有不同的精细结构,因此性能上也会有所差别。如由乙炔单体聚合而成的聚乙炔结构中缺陷较少,其电导率就比采用聚氯乙烯脱氯化氢形成的聚乙炔电导率高得多;而在固相合成多肽链、寡聚核苷酸时,功能基的含量则不宜过多,采用在一般高分子链中引入功能基团的大分子改性方法就比较合适,因为大分子反应程度不可能达到 100%,使得功能基团在链中分布不至于过于密集。

为了提高功能高分子的热稳定性,可以在高分子结构中采取引入脂环基团、交联、结晶等手段来达到。芳香环虽也可以提高热稳定性,但它会带来紫外吸收、耐候性降低、以及在光学材料中的双折射现象等不利影响,因此不宜采用。

2 聚集态结构设计

聚集态结构设计是根据高分子材料本身刚柔性、规整性的不同,通过不同的加工工艺来调节高分子链在空间的形态及其堆砌方式,来赋予高分子以功能特性的设计方法。

例如光学塑料、光导纤维等透光、传光材料,材料本身的透明性是首要考虑的问题。怎样才能提高材料的透光率呢?与整个材料就是一个大的晶体结构的光学晶体不同,高分子结晶由于是多核成晶过程,体系中存在大量的不均一结构,各晶粒间的界面以及晶粒与非晶间的界面等,都将造成光线传播方向的改变,因此结晶高分子反而变得不透明。为了提高高分子材料的透光性,一般应将其制成无定形结构。通过自由基聚合等聚合方法可以获得规整度较差的高分子,从而获得非晶态结构。如透明性很好的聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等就是通过自由基聚合而得到的。而利用淬火等手段则可以使一些规整度较高、或不存在规整性问题的对称型分子结晶度下降,如聚对苯二甲酸乙二醇酯、尼龙等通过淬火工艺也可以获得透明产品。当然,如果将体系中的晶粒尺寸降低至光波长以下,也可以减小晶粒界面对体系透明性的影响,如聚-4-甲基戊烯-1(TPX)虽然也是结晶高分子,但由于晶区尺寸可以控制在光波长以下,因此仍然具有较高的透明性。当然,体系中的添加剂、杂质等对光的散射也应降到最小,其做法不外有二,一是尽量使高分子保持纯净;二是使添加成分的粒径尽量降低,使之小于光波长^[5]。

再如大量使用的高分子功能膜材料,为了配合不同的分离需要,膜的结构设计就不仅要考虑其化学结构,也要考虑其物理结构。例如反渗透膜要求可以分离水中的小分子离子,膜就应该是亲水性的;而膜蒸馏不允许液体分子透过,仅允许气体分子选择性通过,因而膜材料应是疏水、疏油性的。超滤膜透过分子是中等分子量以下的物质,而可以截留较大分子量的物质;微滤膜则截留悬浮物和粗分散颗粒,而胶体尺寸以下的物质则可以透过,两种膜所阻隔的分子尺寸各不相同,所以对膜的化学结构要求也不同,膜孔径更有差别。膜的亲水性可以通过极性基团的种类和含量来调节,膜孔径则可以通过高分子的聚集态结构控制调节。如果需要制备用于气体分离的比较致密的膜材料,可以使用结晶或半结晶的高分子膜,非晶态高分子的孔径与其链结构有关,链的柔顺性大,则孔隙较大,刚性链的排列较为有序,其孔径相应较小;当需要再大些的孔径时,则需要运用不同的致孔

剂来获得不同孔径的高分子膜^[6]。

高分子薄膜在较高温度下置于直流电场中注入电荷,然后再将其冷却,使高分子从高弹态转变为玻璃态或结晶态则可以制得驻极体。人造肌筋的伸缩机制、药物的某些智能控释机制等也可以通过链的形态变化来完成。液晶态结构在光、电等领域则具有特殊的功能。

当然在考虑聚集态结构的时候,也不能忽略化学结构的影响。例如光学塑料,除了要考虑体系结构上的均一性、非晶态结构,以提高材料的透光性外,还要尽量减小体系对光的吸收,因此高分子结构中就应该避免使用一些吸收较大的发色团;而芳香环结构还会引起双折射,使图象产生歪影等,也应避免;提高折射率则要求材料具有较大的极化率和较小的分子体积,也可以引入S、P等元素或脂环等结构。而综合考虑其机械力学特性时,就更离不开化学结构的设计了。如使材料内部交联来提高硬度、减少极性基团降低材料的吸湿性等都与材料的化学结构有关^[4]。

3 复合结构设计

通过两种或两种以上的具有不同功能或性能的材料进行复合,制成复合型材料,是目前材料改性所广泛采用的方法,具有工艺简单、材料来源丰富、价格低廉等优点。功能高分子设计中,通过复合结构的设计也是最为方便的途径之一。这种设计思想中,材料的功能特性由体系中小分子提供,高分子则主要提供材料的机械性能。

例如,在普通高分子基体中加入铁氧体或稀土类磁粉等磁性填料,可以制得高分子磁性材料。导电高分子材料可以简单地设计为通用的绝缘高分子材料与导电碳黑、金属等导电填料复合,当导电填料的浓度达到一定程度后,可在高分子材料内形成特定的导电网络结构,成为导电高分子材料。在这种体系中,两种物质间的相容性是影响材料整体功能特性和机械性能的主要因素。相容性一方面取决于两种物质的化学结构,同时也与加工工艺有很大的关系。加工时间的长短、加工温度的高低等对导电高分子的功能特性都具有很大的影响。

在大多数情况下,这种设计中高分子对功能特性的影响也是显著的。例如,微胶囊是目前应用非常广泛的一种高分子介质形式。固定化酶、药物缓释等都可以采用微胶囊体系。这些功能材料中,起功能作用的无疑是微胶囊内部所包含的功能物质酶或药物,高分子本身并不起催化反应或治疗疾病等作用。但高分子对功能特性的影响却很大。药物的缓释功能、酶的催化反应性是通过药物或酶在膜结构中所产生的溶解、扩散等过程来完成的。从这个意义上讲,高分子也是具有功能特性的,其特性可以通过聚集态结构设计来达到。

还有一些复合结构设计的例子,其中高分子还必须具有特定的化学结构,以保证功能特性的完成。例如重铬酸盐是一种感光分子,它在光照时将发生还原反应产生 Cr^{3+} 。在设计感光性高分子材料如光刻胶时,可以在高分子基体中添加重铬酸盐形成感光体系。但为了完成显影性,单纯依靠重铬酸盐本身的光敏特性是不够的,还必须使成膜物质(主要是高分子基体)发生溶解性的变化。因此,高分子通常必须带有配位基团,它可以和 Cr^{3+} 配位而引起高分子链间的交联,导致溶解性下降,从而产生良好的显影性。因此,与重铬酸盐配合的高分子可采用聚乙烯醇、明胶等带有配位基的亲水性高分子。而与叠氮化合物配合的高分子则可以采用含有内双键的聚丁二烯或聚异戊二烯,叠氮经光照产生的亚氮自由基可以与高分子中的双键发生加成反应,引起高分子溶解特性的改变。

在导电高分子中快离子导体也是这样,其中导电载流子是由无机碱金属盐担任的。但在一般固体状态下,盐并不能解离成为可自由运动的离子。为了增加载流子的浓度、提高载流子的迁移

率, 高分子结构应具有两个特点: 一是具有较强的极性, 可以促进盐的解离, 起到类似水的作用, 产生溶剂化效应; 其次是与离子间具有一定的相互作用, 这种作用具有可逆性, 使得离子在受到电场作用时, 可以在形成作用对与解离成为离子的不断更替、递进过程中, 实现离子的定向迁移。聚氧乙烯就具有这样的特性。它与碱金属离子间可以形成离子-偶极相互作用, 既保证了碱金属盐解离产生足够的离子, 同时也保证了离子具有足够的定向迁移的能力。这种复合物中高分子的结构是相当重要的, 它与功能小分子一起, 对实现其功能特性起至关重要的作用。难怪在多数功能高分子教材中, 均将此类复合物体系归于结构型(本征型)导电高分子材料。

当然, 在实际设计时, 还需要综合考虑各种情况, 配合多种设计途径一起共同提高功能高分子的功能特性。如为了提高感光性高分子的感度, 可以通过化学结构的改变来达到, 如增加共轭程度、增加含孤对电子的原子等; 也可以通过在体系中添加 2-硝基茋、5-硝基茋等增感剂来实现。而将感光基团受光后直接参与化学反应变为催化化学反应, 可以在更大程度上提高光刻胶体系的感度, 被称为化学增幅法。这种设计过程中的创新性思维是难能可贵的, 尤其要着力宣传。

总之, 在功能高分子教学中, 应始终将功能材料的结构设计置于重要的地位, 使功能高分子的学习与高分子物理学、高分子化学有机地结合起来, 避免在学时有限的情况下浅尝辄止的肤浅做法。

参考文献:

- [1] 刘引烽·特种高分子材料·上海:上海大学出版社, 2001
- [2] 赵文元, 王亦军·功能高分子材料化学·北京:化学工业出版社, 1996
- [3] 雀部博之·导电高分子材料·曹镛, 叶成, 朱道本译·北京:科学出版社, 1989
- [4] 陈义镛·功能高分子·上海:上海科技出版社, 1988
- [5] 郑武城, 安连生, 韩娅娟, 芦维强·光学塑料及其应用·北京:地质出版社, 1993
- [6] 刘茉娥, 陈欢林·新型分离技术基础·杭州:浙江大学出版社, 1993

Opinion on the Course of Functional Polymer Materials

LIU Yin-feng

(Department of Polymer Materials, Shanghai University, Shanghai 201800, China)

Abstract: The ideal of design of functional polymer materials is the soul of the course of the functional polymers. It is based on the polymer physics, which correlates the structure and properties of polymers. The main line of the course of functional polymer materials is the relationship between the structure and properties. Three ways can be taken into account for designing functional polymer materials, which are chemical structure designing, bulk structure designing and composite structure designing.

Key words: Functional polymer materials; Molecular design; The relationship between the structure and properties